

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-118618

(43)Date of publication of application : 26.06.1985

(51)Int.Cl.

C01B 31/04

(21)Application number : 58-222358

(71)Applicant : NIPPON PILLAR PACKING CO LTD

(22)Date of filing : 25.11.1983

(72)Inventor : MAEDA TOSHIHISA

## (54) METHOD FOR DECREASING RESIDUAL SULFUR CONTAINED IN EXPANDED GRAPHITE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To enable the removal of sulfur from expanded graphite, easily and effectively, by oxidizing the expanded graphite containing residual sulfur with air in a specific air atmosphere.

CONSTITUTION: An expanded graphite containing residual sulfur is exposed to the atmosphere composed of air flowing at a rate of 0.1W10 liter/min 1g of the expanded graphite, at 400W650° C for 0.2W15hr, to effect the oxidization of the expanded graphite with air. Usually, an expanded graphite contains about 800W 6,000ppm of residual sulfur, however, the sulfur content can be reduced to about 0W300ppm by the above process. The problem of the apparatus corrosion can be solved nearly completely at a maximum sulfur content of about 300ppm. When the expanded graphite is used in the application such as solid catalyst for which the presence of impurities is absolutely prohibited, it is necessary to keep the residual sulfur to 0ppm, and it can be achieved by carrying out the above air-oxidation process under controlled condition.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成1年(1989)5月2日

C 01 B 31/04

1 0 1

Z-8218-4G

発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 膨張黒鉛に含まれる残留イオウの低減方法

⑯ 特 願 昭58-222358

⑰ 公 開 昭60-118618

⑱ 出 願 昭58(1983)11月25日

⑲ 昭60(1985)6月26日

⑳ 発 明 者 前 田 利 久 兵庫県西宮市仁川町2丁目8番36号

㉑ 出 願 人 日本ビラー工業株式会社 大阪府大阪市淀川区野中南2丁目11番48号

㉒ 審 査 官 山 田 勇 毅

1

2

## ㉓ 特許請求の範囲

1 残留イオウを含む膨張黒鉛を、該膨張黒鉛1  
グラム当たり0.1~10リットル/分の空気流量と400  
~650℃の温度からなる雰囲気中に晒しつつ、0.2  
~15時間の保持時間にて空気酸化せしめることを  
特徴とする膨張黒鉛に含まれる残留イオウの低減  
方法。

## 発明の詳細な説明

(発明の技術分野)

この発明は、黒鉛のC軸方向に数十倍~数百倍  
に膨張させたいわゆる膨張黒鉛に含まれる残留イ  
オウ(通常、膨張黒鉛には、800~6000PPmの残  
留イオウ量を含む)の低減方法に関し、特に残留  
イオウは、腐食の原因になり、膨張黒鉛の用途に  
よつては、大きな障害となつていた残留イオウを  
約1/10以下に低減できる簡便な方法に関する。

(発明の背景)

一般に、膨張黒鉛は、天然黒鉛、熱分解黒鉛、  
キツシュ黒鉛等の黒鉛層間を20~360倍C軸方向  
に膨張させた嵩比重0.003~0.020 g/cm<sup>3</sup>の黒鉛で  
ある。そして係る膨張黒鉛の製造は、一般によく  
知られている如く、前述の各種何れかの黒鉛を出  
発物質として、これに、酸処理を施し水洗い  
後、急激に加熱することによつて黒鉛を膨張させ  
るものである。この場合、酸処理に供する酸とし  
ては、硫酸と硝酸、硫酸と過マンガン酸カリウ  
ム、硫酸と過塩素酸、硫酸と過酸化水素、等のい  
わゆる硫酸をベースとした混酸が用いられる。そ  
して、この硫酸をベースとした混酸がなぜ必要な

のかという技術理由についても、種々研究されて  
いるが、少なくとも現在判明していることは、黒  
鉛をC軸方向に膨張せしめるのに欠くことが出来  
ないという事実である。

また最近では、膨張黒鉛の別な製造方法として  
電解酸化による方法も提唱されているが、係る方  
法も膨張させる黒鉛を硫酸の浴中に入れ、陽極酸  
化ないし陽極酸化陰極還元することによつて黒鉛  
層間に層間化合物(黒鉛酸性硫酸塩層間化合物)  
を生成した後、水洗し加熱膨張せしめる方法であ  
り、製造工程中硫酸を必要とするものである。何  
れにしても、膨張黒鉛の製造工程中に硫酸を用い  
ることが、現在の技術レベルでは、どうしても必  
要であり、得られた膨張黒鉛には、必ず、残留イ  
オウが数千ppmオーダーで含まれているものであ  
る。

係る残留イオウを含む膨張黒鉛を、例えば、密  
封部材(パッキン等)や滑り部材(ベアリング  
等)等の産業用途に供せられる場合、残留イオウ  
によつて誘発される腐食問題が、最近大きくク  
ローズアップされており大きな障害となつている。  
そして、膨張黒鉛中の残留イオウを取除く手段と  
して、例えば、水素単体あるいは、アルゴン等の  
不活性ガスに水素を混合したガスを用いて膨張黒  
鉛に含まれる残留イオウを硫化水素として除去す  
ることも考えられるが、イオウの除去効果は無  
く、また装置が複雑化することや水素を用いるの  
で危険である等の欠点を有し、膨張黒鉛に含まれ  
る残留イオウの有効な除去手段はないのが現状で

ある。

(発明の目的)

そこでこの発明は、膨張黒鉛に含まれる残留イオウを低減（ないし除去）せしめ、イオウによつて誘発される金属等からなる相手部材の腐食が解消されることを目的とし、簡便な方法にて効果的なイオウの除去を可能とした膨張黒鉛に含まれる残留イオウの低減方法の提供を目的とする。

(発明の要約)

この発明は、残留イオウを含む膨張黒鉛について、膨張黒鉛 1 グラムに対し 0.1～10 リットル／分の空気流量と 400～650℃の温度からなる雰囲気中に晒しつつ、0.2～15 時間の保持時間にて空気酸化せしめることによつて膨張黒鉛に含まれる残留イオウを低減させる低減方法であることを特徴とする。

(発明の効果)

そして、この発明に従えば、腐食の原因となり、膨張黒鉛の用途によつては、致命的な障害となつていた膨張黒鉛に含まれる残留イオウを約 1/10 以下に低減できる。つまり通常、膨張黒鉛には、約 800～6000 ppm 程度範囲のイオウ量を残留しているが、本発明の低減方法を採用すれば、ほぼ 0～300 ppm のイオウ量に低減できる。

そして、最大 300 ppm 程度のイオウ量では、少なくとも腐食という面からは、ほぼ完全に解決できる。ただ、例えば、膨張黒鉛を固体触媒等の用途の如く、不純物を全く嫌う場合では、残留イオウ量として 0 ppm にしておくことが必要であり、本発明の空気酸化手段を調整すれば、可能である。

なお、本発明では、空気流量として、膨張黒鉛 1 グラム当り 0.1 リットル／分よりも小さくなると、空気酸化され難くなり一方 10 リットル／分よりも大きくなると雰囲気が空冷され、所望温度に保持されにくくなるので、0.1～10 リットル／分の空気流量が最適である。また、雰囲気中の温度としては、400～650℃が最適であり、650℃を超える温度になれば、膨張黒鉛自体が灰化されやすくなり、一方イオウ自体の分解温度は示差熱分析の結果、約 150℃から分解を始めているが、二酸化イオウ ( $O_2 + S - SO_2$ ) として除去促進するためには、400℃以上が好ましい。

そして、係る雰囲気中に膨張黒鉛を晒す保持時

間としては、0.2～15 時間が最適であり、この場合、雰囲気中の温度が高い程、保持時間は短くなる。例えば、雰囲気温度が 400℃の場合、残留イオウを除去するためには、8 時間以上 15 時間以内に完全な空気酸化される。また、雰囲気温度が 650℃では、0.2 時間（12 分間）から 0.3 時間（18 分間）程度で完全に残留イオウを除去できる。

しかも、この発明の方法は、全く簡便な手段であるにもかかわらず、極めて有効に膨張黒鉛に含まれる残留イオウを低減できるものである。

(発明の実施例)

この発明の実施例を以下に詳述する。なお、添付した図面は、この発明を実現し得るための装置例の概略断面図であり、実施例の説明上、この図面に基づき詳述する。図面において、残留イオウを含む膨張黒鉛粒子 1 は、ホッパー 2 に投入され、仮成形およびガイドを兼ねたロール 3、3' によつて、シート状に仮成形されて、石英からなる耐熱炉 4 に送られる。耐熱炉 4 の外壁には、加熱コイル 5 を設けており、空気流入口 6 および空気排出口 7 が耐熱炉 4 の各側壁に形成している。そして、シート状に仮成形された残留イオウを含む膨張黒鉛粒子 1 は、耐熱炉 4 内において、前述した空気酸化条件のもとで、残留イオウを極めて効率よく除去された後、成形ロール 8 によつて成形され、残留イオウが低減（ないし除去）された膨張黒鉛シート 1' としてロール 9 に連続的に巻取られてゆく。

そして係る装置にて、この発明に係る方法を実施した実施例を次表に示す。

5

6

表

	空気酸化の条件	膨張黒鉛に含まれる残留イオウ量	
		処理前	処理後
実施例 1	空気流量：0.2ℓ/分 炉内の温度：450℃ 保持時間：8時間	5026ppm	107 ppm
実施例 2	空気流量：10ℓ/分 炉内の温度：650℃ 保持時間：12分間	861ppm	1.3ppm

注) 表中の空気流量は、膨張黒鉛1グラム当りの流量

上記実施例に示されたように、この発明に係る膨張黒鉛に含まれる残留イオウの低減方法は極めて有効であることが確認された。そして、この発明によつて、今まで、残留イオウによつて防げられていた膨張黒鉛の用途を一段と飛躍せしめるものと信じる。

#### 図面の簡単な説明

図面は、この発明を実現し得るための装置例であり概略断面図である。

10 1……残留イオウを含む膨張黒鉛粒子、1'……残留イオウが低減された膨張黒鉛シート、4……耐熱炉、5……加熱コイル、6……空気流入口、7……空気排出口。

15

